



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C07F 9/40	A1	(11) 国際公開番号 WO96/27602 (43) 国際公開日 1996年9月12日(12.09.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/00550 (22) 国際出願日 1996年3月7日(07.03.96) (30) 優先権データ 特願平7/46005 1995年3月7日(07.03.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三共株式会社(SANKYO COMPANY, LIMITED)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋本町3丁目5番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 中野国雄(NAKANO, Kunio)[JP/JP] 平山征男(HIRAYAMA, Yukio)[JP/JP] 佐山修二(SAYAMA, Shuzi)[JP/JP] 大橋直彦(OHASHI, Naohiko)[JP/JP] 〒213 神奈川県川崎市高津区久地788番地 三共有機合成株式会社内 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 中村 稔, 外(NAKAMURA, Minoru et al.) 〒100 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 新東京ビル646号 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AU, CA, CN, CZ, HU, KR, MX, NO, NZ, RU, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : PROCESS FOR PRODUCING N-PHOSPHONOMETHYLGLYCINE (54) 発明の名称 N-ホスホノメチルグリシンの製造方法 (57) Abstract A process for producing N-phosphonomethylglycine safely and efficiently by treating N-phosphonomethyliminodiacetic acid in the presence of water, activated carbon and hydrogen peroxide.		

(57) 要約

N-ホスホノメチルイミノジ酢酸を、水、活性炭及び過酸化水素の存在下に処理することを特徴とするN-ホスホノメチルグリシンの製造方法。この方法は、安全で効率のよいN-ホスホノメチルグリシンの製造方法である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	レソト	RO	ルーマニア
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LS	レソト	RU	ロシア連邦
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	イギリス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GE	グルジア	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BF	ブルキナ・ファソ	GR	ギリシャ	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BG	ブルガリア	HN	ホンデュラス	MC	モナコ	SK	スロバキア
BJ	ベナン	IE	アイルランド	MD	モルドヴァ共和国	SN	セネガル
BR	ブラジル	IL	イスラエル	MG	マダガスカル	SZ	ス威士チ
BY	ベラルーシ	IT	イタリア	MK	マケドニア共和国	TD	チャド
CA	カナダ	JP	日本	ML	マリ	TG	トーゴ
CC	中央アフリカ共和国	KE	ケニア	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	KR	韓国	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CH	スイス	KZ	カザフスタン	MW	マラウイ	TR	トルコ
CI	コート・ジボアール			MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CM	カムeroon			NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CN	中国			NL	オランダ	UG	ウガンダ
CU	キューバ			NO	ノルウェー	US	アメリカ合衆国
CZ	チェコ共和国			NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン
						VN	ベトナム

明細書

N-ホスホノメチルグリシンの製造方法

技術分野

本発明は、広く除草剤として使用されているN-ホスホノメチルグリシン塩の原料又は中間体として利用されているN-ホスホノメチルグリシンの改良された製造法に関する。

発明の背景

N-ホスホノメチルイミノジ酢酸（以下、PMIDAと略称する。）を出発原料として使用し、溶媒として水を使用し、酸化剤及び触媒を使用してN-ホスホノメチルグリシン（以下、PMGと略称する。）を製造する方法は、いくつかの方法が挙げられる。それらのうち、

（a）酸化剤として、常圧下又は高圧下で分子状酸素又は該酸素を含有する気体を使用し、触媒として活性炭を使用する方法は、（1）特開昭50-160222号（2）特開昭56-18994号、（3）特開昭60-246328号に、

（b）酸化剤として過酸化水素を使用し、触媒として酸（有機酸又は無機酸）を使用する方法は、（4）特開昭49-48620号、（5）特開平2-270891号に、

（c）酸化剤として過酸化水素を使用し、触媒として金属化合物を使用する方法は、（6）特開平4-224593号、（7）特開平4-210992号、（8）特開平4-224592号、（9）特開平4-273885号に、それぞれ見いだされる。

（a）の技術は、常圧下では反応が非常に遅く、高圧下では反応の収率が良好であるが、耐圧設備が必要であり、また、使用する活性炭は前処理する必要があるため、コスト上昇につながる。

（b）の技術は、有機酸又は無機酸を使用するので、反応装置の腐食の懸念があり、かつ、使用した酸の処理に手間がかかる。

(c) の技術は、金属化合物を使用しているが、それらの中には有毒な物質もあり、処理に困難を伴う場合や、製品 PMG 中に有毒触媒が混入する可能性を考慮した場合、環境対策上問題がある。

等の問題があり、安全で効率のよい製造方法の開発が望まれていた。

発明の開示

上記問題点を解決出来る方法につき鋭意研究を行った結果、PMIDA を水、活性炭及び過酸化水素の存在下に処理することにより PMG を安全で効率よく得ることができ、本発明を完成した。

この知見は驚くべきことである。なぜならば、前記 (a) 乃至 (b) の先行技術を結合するならば、酸化剤として過酸化水素を、触媒として活性炭を選択して本発明に到達することは一見容易であるように見えるがかかる選択はあり得ないと本技術分野では信じられていたからである。

即ち、活性炭は、過酸化水素の分解に触媒作用を持っていること、反応停止剤として使用されていることが広く知られている。例えば、技術専門書「活性炭 [ジョン・W・ハスラー著、織田孝、江口良友訳第 2 2 0 頁第 2 行乃至第 4 行 (共立出版株式会社) 昭和 5 3 年 3 月 1 5 日第 3 版 2 刷]」又は特開昭 5 8 - 2 1 9 1 9 3 号公報を挙げることができる。特に、該公報 (実施例 6、第 9 頁下左欄第 5 行) には、PMG ゲアニジン塩を製造する際に、PMIDA ゲアニジン塩に過酸化水素 (H_2O_2) を加え、反応を終了させた後、活性炭を加えることによって過剰の過酸化水素を分解している。即ち、活性炭を反応停止剤として使用したことが記載されている。

それ故、もし過酸化水素と活性炭とを特に加温下に共存させれば、過酸化水素は、水と酸素に直ちに分解してしまうので、これを PMIDA に適用しても、それは即ち、上記 (a) の先行技術に帰するのであるから、ことさら、過酸化水素と活性炭を用いても、(a) 法よりも優れず、かかる迂回かつ不利益な方法を採用することは当業者には到底考えられなかった。一方、大気圧下で酸素と活性炭を用いて PMIDA を反応させたときは、反応が極めて遅く、PMG の収量も低いとの知見が得られた。しかしながら、大気圧下で、過酸化水素と活性炭を用

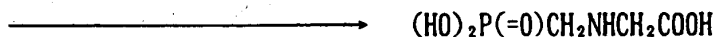
いてPMIDAと反応させたときは、意外にも反応は極めて迅速に進行し、目的とするPMGが高収率でえられることを見いだしたのであり、かかる組合せを採用すること自体が想定しえないことであるのみならず、その組合せによりもたらされる効果も全く意外である。

本発明の方法においては、過酸化水素及び活性炭を使用することから、次の2段階の反応が進行するものと推定された。



(PMIDA)

(PMIDA-N-OXIDE)



(PMG)

しかしながら、実際は、PMIDAと過酸化水素との反応において、PMIDA-N-オキサイドは反応中にほとんど検出されることなく、また、別途合成したPMIDA-N-オキサイドを活性炭の存在下に処理してもPMGは殆ど生成しないことから、前記の2段階反応によりPMGが生成するかどうかは明らかでない。

いずれにせよ、本発明は、活性炭により、過酸化水素及びPMIDAが活性化され、PMGへ容易に転換されると推測される。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

発明を実施するための最良の形態

本発明の出発物質であるPMIDAは、当業上よく知られた方法、例えば硫酸の存在下、ホルムアルデヒド、イミノジ酢酸及びオルト亜りん酸の反応（特開昭49-48620号）、塩酸の存在下、イミノジ酢酸をホルムアルデヒド及び亜リン酸と反応させる方法（特開昭50-160222号）又はイミノジ酢酸ナトリウム塩水溶液に三塩化リンを添加し、ホルムアルデヒドと反応させる方法（特公平5-37431号）等に記載の方法により製造出来る。本発明に供するPMIDAは、上記以外の方法で製造されたものであってもよく、特に限定されるものではない。

本発明で用いられる活性炭は、一般に市販されている各種の活性炭を用いることが出来る。市販されている活性炭の種類は多種あり、例えば、原料から分類して、泥炭を原料とするピート炭、褐炭や亜炭を原料とするリグナイト炭、瀝青炭等を原料とするコール炭、木材や木質を原料とする木材炭や木質炭、ヤシ殻等を原料とするヤシ殻炭等の活性炭があり、又、形状から分類して、造粒炭、顆粒炭、破碎炭及び粉末炭等がある。

本発明で使用される活性炭を以下に例示するが、その全てを示すことは出来ない。しかしながら、これらに限定されるべきものでないことは当然である。

武田薬品工業（株）製の、粒状白鷺Gc、粒状白鷺Cc、粒状白鷺Wc、粒状白鷺WHc、粒状白鷺LHc、粒状白鷺WHA、粒状白鷺GOC、粒状白鷺APRC、粒状白鷺TAC、粒状白鷺MAC、粒状白鷺XRC及び粒状白鷺NCC、粒状白鷺KL、粒状白鷺DC、粒状白鷺Gx、粒状白鷺Sx、粒状白鷺Cx、X-7000、X-7100、粒状白鷺GHx、粒状白鷺GHxUG、粒状白鷺GS1x、粒状白鷺GS2x、粒状白鷺GTx、粒状白鷺GTSx、粒状白鷺Gx、粒状白鷺SRCx、モルシーボン3A、モルシーボン4A、モルシーボン5A及びアルデナイト、カルボラフィン、強力白鷺、精製白鷺、特性白鷺、白鷺A、白鷺M、白鷺C、白鷺P及び白鷺PHC、

三井製薬工業（株）製の、BM-WA、BM-WD、BM-AL、BM-AH、BM-GB、BM-GA、BM-GCA、MM-CD、MM-CB、MM-CBS、GM-GB、GM-GA、GM-GH、GM-AS、GM-AA、PM-PA、PM-PW、PM-PW1、PM-WA、PM-KI、PM-YO、PM-KS、PM-MO、PM-AA、PM-PE、PM-CR、PM-WA、PM-SX、PM-FZ及びPM-SAY、

東洋カルゴン（株）製の、CAL、CPG、SGL、FILTRASORB 300、FILTRASORB 400、CANE CAL、APC、BPL、PCB、IVP、HGR、CP-4、FCA及び粒状AL、

クラレケミカル（株）製のクラレコールGG、クラレコールGS、クラレコールGC、クラレコールSA、クラレコールKG、クラレコールGM、クラレコールGW、クラレコールGL、クラレコールGLC、クラレコールKW、クラレコ

ールGWC、クラレコールPW、クラレコールPW-W5、クラレコールPK、クラレコールYP、クラレコールT-B、クラレコールG-H、クラレコールT-S、クラレコールT-F及びクラレコールT-C、

二村化学工業(株)製の、太閤TA、太閤TS、太閤TG、太閤TM、太閤GL30、太閤GL30A、太閤GF30A、太閤GF50A、太閤CW1303、太閤CW130BR、太閤CW130A、太閤CW130AR、太閤CW612G、太閤CW816G、太閤CG48B、太閤CG48BR、太閤CG48A、太閤CG48AR、太閤SG、太閤SGP、太閤SGA、太閤S、太閤FC、太閤FCS、太閤SA1000、太閤K、太閤KS、太閤KW-50、太閤K(A)、太閤A、太閤M、太閤AP、太閤RC、太閤B5、太閤P及び太閤W、

(株)ツルミコール製の、ツルミコール4GS-S、ツルミコール4G-2S、ツルミコール4G-3S、ツルミコール7GM、ツルミコール4GM、ツルミコール4GCX、ツルミコールSX、ツルミコールAX、ツルミコールMX、ツルミコールGOD、ツルミコール4GM-X、ツルミコール4GS-D、ツルミコールHC-6、ツルミコールHC-14、ツルミコールHC-20、ツルミコールHC-20C、ツルミコールHCA-S、ツルミコール5GV、ツルミコール4GV、ツルミコールGVA-S、ツルミコールHC-42、ツルミコールHC-30E、ツルミコールGL-30、ツルミコールHC-30X、ツルミコール4GL、ツルミコールHC-30S、ツルミコールGL-30S、ツルミコールPA及びツルミコールPC、

日本ノリット(株)が販売している、NORIT PK、NORIT PKDA 10×30 MESH、NORIT ELORIT、NORIT AZO、NORIT GRANULAR DARCO、NORIT HYDRO DARCO、NORIT DARCO 8×30、NORIT DARCO 12×20 LI、NORIT DARCO 12×20 DC、NORIT PETRO DARCO、NORIT DARCO MRX、NORIT HYDRODARCO GCW、NORIT HYDRODARCO GCL、NORIT HYDRODARCO GTS、NORIT DARCO CF、NORIT DARCO VAP

URE、NORIT DARCO GCV、NORIT C-GRANULAR、NORIT ROW、NORIT ROW 0.8 SUPRA、NORIT RO、NORIT ROX、NORIT ROX 0.8、NORIT RB、NORIT R、NORIT R. Extra、NORIT Sorbonorit、NORIT CAR、NORIT ROZ、NORIT RBAA、NORIT RBHG、NORIT RZN、NORIT RGM、NORIT SX、NORIT SX-ULTRA、NORIT SA、NORIT SA-1、NORIT D-10、NORIT PN、NORIT ZN、NORIT SA-AW、NORIT W、NORIT GL、NORIT CA、NORIT CA-1、NORIT CA-SP、NORIT CN、NORIT CG、NORIT DARCO KB、NORIT DARCO KBB、NORIT S-51、NORIT DARCO S-51、NORIT S-51-A、NORIT S-51FF、NORIT PREMIUM DARCO、NORIT DARCO GFP、NORIT HDC、NORIT HDR、NORIT HDH、NORIT GRO SAFE、NORIT FM-1、NORIT DARCO TRS及びNORIT DARCO FGD、

活性炭の使用量は、PMIDA 1重量部に対して0.1重量部以上であればよく、好ましくは0.1～0.75重量部であり、最も好ましくは、0.1～0.4重量部である。0.1重量部未満では反応が完結せず、更に副反応が起き、純度が低下して本発明の目的を達成出来ない。又、0.75重量部を超えた場合は、特に品質や収率に悪影響を及ぼさないが、使用した程の効果が期待されず、又経済的ではない。又、顆粒状よりも粉末状活性炭の方が少ない量で目的を達成出来る。

本発明において使用される活性炭は、初回の反応に使用され回収された後、新たに活性化等の再生処理をすることなく、2回目以降の反応にそのまま何度もリサイクル使用が可能である点が大きな特徴である。活性炭を多重回使用しても、触媒としての活性は低下することはなく、極めて経済的である。活性炭を多重回使用することによって、濾過等の操作において活性炭が損失したときは、その損失分を補充すればよい。

本発明で用いられる過酸化水素は、一般に、市販されている30～60重量%

水溶液を用いることが出来、これを更に水で希釈する必要はない。

過酸化水素の使用量は、PMIDA 1モルに対して、2モル以上の割合であればよく、好ましくは2～5モルの割合であり、最も好ましくは2.0～2.5モルの割合である。2モル未満では反応が完結せず、多量のPMIDAが未反応物として残ってしまう。又、5モルを超えて使用しても、特に品質や収率に悪影響を及ぼさないが、使用した程の効果が期待されず、又経済的ではない。

本発明におけるPMIDAと過酸化水素との反応は発熱反応であって、過酸化水素の添加時間は設備の冷却能力により変わるが、反応熱を除去出来る範囲であればよい。反応は過酸化水素の添加により速やかに進行するので、熟成時間を長くとする必要はなく、反応制御も容易である。又、該反応の終点はPMIDAの消失をモニタリングすることで決めることが出来る。本発明の反応は、反応設備の冷却能力が充分あれば約30分～約4時間で完結する。

本発明における反応は、水の存在下で進行するものであるが、水の量は反応液が攪拌可能な範囲であればよく、PMIDAやPMGを溶解させるに足る量でなくてもよく、特に限定されるものではないが、通常、PMIDA 1重量部に対して、1重量部以上の割合であればよく、好ましくは2～10重量部の割合である。

本発明での反応温度は、50～90℃が好ましく、更に好ましい温度範囲としては60～80℃である。50℃以下では反応の進行が遅く、90℃を超えては副生物が生成し、目的物の純度及び収率が低下してしまう。

本発明を実施する圧力は、本発明の目的に叶う範囲であれば特に限定されるものではなく、大気圧未満、大気圧又は大気圧を超えても実施されるが、大気圧未満或は大気圧を超えて実施する必要は特になく、大気圧で充分であり、活性炭と酸素含有ガスを併用する方法のように、高価で、操作の複雑な、危険性のあるオートクレーブを必要としない。

本発明において、使用する水の量如何によって、反応終了後、生成したPMGは、結晶状態で析出、或は水溶液状態で溶解しているので、PMGを結晶として単離するためには種々の方法があるが、例えば次のような操作方法を挙げることが出来る。

単離法(A)：使用した水の量が、生成PMGを溶解させるのに必要な量以上、

例えば仕込んだPMIDAの15重量倍以上の割合である場合は、反応液を適温以上、例えば80℃以上、好ましくは85～90℃に加温して熱時濾過して活性炭を濾別し、濾液を、仕込んだPMIDAの適量倍迄、例えば3.5重量倍迄減圧濃縮してPMG結晶を晶析させて単離する。

単離法(B)：使用した水の量が、生成PMGを溶解させるのに必要な量未満、例えば仕込んだPMIDAの15重量倍未満の割合である場合は、反応液を低温、例えば約5℃迄冷却し、析出したPMGを活性炭と共に濾別し、このPMG結晶と活性炭からなる混合ケーキを、仕込んだPMIDAの適量倍以上、例えば15重量倍以上の熱水、例えば80℃以上、好ましくは85～90℃で溶解後、熱時濾過して活性炭を濾別し、濾液を、仕込んだPMIDAの適量倍迄、例えば3.5重量倍迄減圧濃縮してPMG結晶を晶析させて単離する。

単離法(C)：単離法(A)及び単離法(B)において、熱時濾過して活性炭を濾別し、濾液を得るが、これに水溶性有機溶剤、例えばメタノール、アセトン又はアセトニトリル等を濾液に対して適量倍以上、例えば1容量倍以上添加して、PMG結晶を晶析させて単離する。単離法(C)は、通常、単離法(A)又は単離法(B)よりも収率が数%上昇する。

単離法(D)：反応終了後、生成PMGと反応して塩を生成するに足る量の無機塩基、例えば水酸化アルカリ、好ましくは水酸化ナトリウム、あるいは有機塩基、例えばイソプロピルアミン等の有機アミン等を添加してPMG塩を形成せしめ、PMG塩の水溶液とし、濾過して活性炭を濾別し、濾液を、鉍酸等により酸性とし、PMGを晶析させて単離する。

本発明方法によって得られるPMGは、純度及び収率共に高い水準で得られるので、工業的製法としては満足すべき値である。

本発明の実施に当たっては、以下のような実施態様を挙げることが出来る。

- (1) PMIDA、水及び活性炭を加熱攪拌下、過酸化水素を加えてPMGを製造する方法。
- (2) PMIDA、水及び活性炭を加熱攪拌下、PMIDA 1モルに対して、過酸化水素2～5モルを加えてPMGを製造する方法。
- (3) PMIDA、水及び活性炭を加熱攪拌下、PMIDA 1モルに対して、過

酸化水素2.0～2.5モルを加えてPMGを製造する方法。

- (4) PMIDA1重量部、活性炭0.1～0.75重量部及び水を加熱攪拌下、過酸化水素を加えてPMGを製造する方法。
- (5) PMIDA1重量部、活性炭0.1～0.75重量部及び水を加熱攪拌下、PMIDA1モルに対して、過酸化水素2～5モルを加えてPMGを製造する方法。
- (6) PMIDA1重量部、活性炭0.1～0.75重量部及び水を加熱攪拌下、PMIDA1モルに対して、過酸化水素2.0～2.5モルを加えてPMGを製造する方法。
- (7) PMIDA1重量部、活性炭0.1～0.4重量部及び水を加熱攪拌下、過酸化水素を加えてPMGを製造する方法。
- (8) PMIDA1重量部、活性炭0.1～0.4重量部及び水を加熱攪拌下、PMIDA1モルに対して、過酸化水素2～5モルを加えてPMGを製造する方法。
- (9) PMIDA1重量部、活性炭0.1～0.4重量部及び水を加熱攪拌下、PMIDA1モルに対して、過酸化水素2.0～2.5モルを加えてPMGを製造する方法。
- (10) PMIDA、水及び回収活性炭を加熱攪拌下、過酸化水素を加えてPMGを製造する方法。
- (11) PMIDA1モル、水及び回収活性炭を加熱攪拌下、過酸化水素2～5モルを加えてPMGを製造する方法。
- (12) PMIDA1モル、水及び回収活性炭を加熱攪拌下、過酸化水素2.0～2.5モルを加えてPMGを製造する方法。
- (13) PMIDA1重量部、回収活性炭0.1～0.75重量部及び水を加熱攪拌下、過酸化水素を加えてPMGを製造する方法。
- (14) PMIDA1重量部、回収活性炭0.1～0.75重量部及び水を加熱攪拌下、PMIDA1モルに対して、過酸化水素2～5モルを加えてPMGを製造する方法。
- (15) PMIDA1重量部、回収活性炭0.1～0.75重量部及び水を加熱攪拌下、

PMIDA 1 モルに対して、過酸化水素 2.0 ~ 2.5 モルを加えて PMG を製造する方法。

- (16) PMIDA 1 重量部、回収活性炭 0.1 ~ 0.4 重量部及び水を加熱攪拌下、過酸化水素を加えて PMG を製造する方法。
- (17) PMIDA 1 重量部、回収活性炭 0.1 ~ 0.4 重量部及び水を加熱攪拌下、PMIDA 1 モルに対して、過酸化水素 2 ~ 5 モルを加えて PMG を製造する方法。
- (18) PMIDA 1 重量部、回収活性炭 0.1 ~ 0.4 重量部及び水を加熱攪拌下、PMIDA 1 モルに対して、過酸化水素 2.0 ~ 2.5 モルを加えて PMG を製造する方法。
- (19) 大気圧下において、PMIDA、水及び活性炭を加熱攪拌下、過酸化水素を加えて PMG を製造する方法。
- (20) 大気圧下において、PMIDA 1 モル、水及び活性炭を加熱攪拌下、過酸化水素 2 ~ 5 モルを加えて PMG を製造する方法。
- (21) 大気圧下において、PMIDA 1 モル、水及び活性炭を加熱攪拌下、過酸化水素 2.0 ~ 2.5 モルを加えて PMG を製造する方法。
- (22) 大気圧下において、PMIDA 1 重量部、活性炭 0.1 ~ 0.75 重量部及び水を加熱攪拌下、過酸化水素を加えて PMG を製造する方法。
- (23) 大気圧下において、PMIDA 1 重量部、活性炭 0.1 ~ 0.75 重量部及び水を加熱攪拌下、PMIDA 1 モルに対して、過酸化水素 2 ~ 5 モルを加えて PMG を製造する方法。
- (24) 大気圧下において、PMIDA 1 重量部、活性炭 0.1 ~ 0.75 重量部及び水を加熱攪拌下、PMIDA 1 モルに対して、過酸化水素 2.0 ~ 2.5 モルを加えて PMG を製造する方法。
- (25) 大気圧下において、PMIDA 1 重量部を、活性炭 0.1 ~ 0.4 重量部及び水を加熱攪拌下、過酸化水素を加えて PMG を製造する方法。
- (26) 大気圧下において、PMIDA 1 重量部、活性炭 0.1 ~ 0.4 重量部及び水を加熱攪拌下、PMIDA 1 モルに対して、過酸化水素 2 ~ 5 モルを加えて PMG を製造する方法。

- (27) 大気圧下において、PMIDA 1 重量部、活性炭 0.1～0.4 重量部及び水を加熱攪拌下、PMIDA 1 モルに対して、過酸化水素 2.0～2.5 モルを加えて PMG を製造する方法。
- (28) 大気圧下において、PMIDA、水及び回収活性炭を加熱攪拌下、過酸化水素を加え PMG を製造する方法。
- (29) 大気圧下において、PMIDA 1 モル、水及び回収活性炭を加熱攪拌下、過酸化水素 2～5 モルを加えて PMG を製造する方法。
- (30) 大気圧下において、PMIDA 1 モル、水及び回収活性炭を加熱攪拌下、過酸化水素 2.0～2.5 モルを加えて PMG を製造する方法。
- (31) 大気圧下において、PMIDA 1 重量部、回収活性炭 0.1～0.75 重量部及び水を加熱攪拌下、過酸化水素を加えて PMG を製造する方法。
- (32) 大気圧下において、PMIDA 1 重量部、回収活性炭 0.1～0.75 重量部及び水を加熱攪拌下、PMIDA 1 モルに対して、過酸化水素 2～5 モルを加えて PMG を製造する方法。
- (33) 大気圧下において、PMIDA 1 重量部、回収活性炭 0.1～0.75 重量部及び水を加熱攪拌下、PMIDA 1 モルに対して、過酸化水素 2.0～2.5 モルを加えて PMG を製造する方法。
- (34) 大気圧下において、PMIDA 1 重量部、回収活性炭 0.1～0.4 重量部及び水を加熱攪拌下、過酸化水素を加えて PMG を製造する方法。
- (35) 大気圧下において、PMIDA 1 重量部、回収活性炭 0.1～0.4 重量部及び水を加熱攪拌下、PMIDA 1 モルに対して、過酸化水素 2～5 モルを加えて PMG を製造する方法。
- (36) 大気圧下において、PMIDA 1 重量部、回収活性炭 0.1～0.4 重量部及び水を加熱攪拌下、PMIDA 1 モルに対して、過酸化水素 2.0～2.5 モルを加えて PMG を製造する方法。

本発明の好ましい実施の形態としては、前記の実施態様 (2)、(3)、(5)、(6)、(8)、(9)、(11)、(12)、(14)、(15)、(17)、(18)、(20)、(21)、(23)、(24)、(26)、(27)、(29)、(30)、(32)、(33)、(35) 及び (36) の製造方法が挙げられ、最も好ましい実施の形態とし

ては、実施態様（9）、（18）、（27）及び（36）の製造方法が挙げられる。

実施例

次に本発明の方法を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。又、PMGの正味得量（Net）は、単離して得られた結晶の総得量（Gross）×純度（PMGの含有量）により計算された値、収率は（PMGの正味得量／PMGの理論得量）×100により計算された値、転化率は（生成PMGの含有量（モル数）／使用した原料PMIDAの量（モル数））×100により計算された値をそれぞれ示す。PMGの含有量は高速液体クロマトグラフィー（HPLC）により定量した。

実施例 1

水100ml中に、表1に示す活性炭5gとPMIDA 20.0g（0.088モル）を加え、攪拌下60～65℃にて30%過酸化水素水20.0g（0.176モル、2.0倍モル／PMIDA）を、同温度を保持しつつ、3時間で滴下、1時間熟成後、単離法（B）により結晶を単離したところ、表1の結果を得た。

表 1

活 性 炭	総得量(g)	純度(%)	正味得量(g)	収率(%)
(1) PM-KS	12.52	96.1	12.03	80.8
(2) PC	13.18	97.4	12.84	86.2
(3) 太閤KW-50	13.34	95.9	12.79	85.9
(4) クレコール PW-W5	13.02	97.7	12.72	85.4
(5) 精製白鷺	12.62	97.3	12.28	82.5
(6) NORIT SX-ULTRA	12.74	97.8	12.46	83.7
(7) NORIT CA-SP	12.77	98.4	12.57	84.4
(8) NORIT SA-1	13.02	98.2	12.79	85.9
(9) DARCO S-51	12.59	97.5	12.28	82.5
(10) カルボン 粒状AL	12.75	98.2	12.52	84.1
(11) 太閤 SG	12.88	97.8	12.60	84.6
(12) X-7100	12.29	95.1	11.69	78.5
(13) NORIT ROW 0.8 SUPRA	12.55	98.5	12.36	83.0
(14) NORIT ROX 0.8	12.61	98.3	12.40	83.3
(15) DARCO 8x30	12.56	98.0	12.31	82.7

表中、活性炭の欄の(1)は三井製薬工業(株)製、(2)は(株)ツルミコール製、(3)及び(11)は二村化学工業(株)製、(4)はクラレケミカル(株)製、(5)及び(12)は武田薬品工業(株)製、(6)～(9)及び(13)～(15)は日本ノリット(株)販売の製品を示す。

実施例 2

水 100 ml 中に、表 2 に示す活性炭(日本ノリット(株)販売品)と PMIDA 2.0 g (0.088 mol) とを加え、攪拌下 60～65℃にて 35%過酸化水素水 2.0 g (0.176 mol、2.0 倍 mol/PMIDA) を、同温度を保持しつつ、3 時間で滴下、15 分間熟成後、単離法(B)により結晶を単離したところ、表 2 の結果を得た。

表 2

	活 性 炭 (g)	総得量(g)	純度(%)	正味得量(g)	収率(%)
(1) NORIT SA-1	1	6.72	96.0	6.45	43.3
(2) NORIT SA-1	2	12.63	98.2	12.40	83.3
(3) NORIT SA-1	3	12.95	98.2	12.72	85.4
(4) NORIT SA-1	4	13.08	98.0	12.82	86.1
(5) NORIT SA-1	5	13.14	97.9	12.86	86.4
(6) NORIT SA-1	8	13.13	97.4	12.79	85.9
(7) NORIT ROW 0.8 SUPRA	3	12.29	95.6	11.75	78.9
(8) NORIT ROW 0.8 SUPRA	4	12.68	98.2	12.45	83.6
(9) NORIT ROW 0.8 SUPRA	5	12.80	98.4	12.60	84.6
(10) NORIT ROW 0.8 SUPRA	6	12.85	97.9	12.58	84.5
(11) NORIT ROW 0.8 SUPRA	7	12.91	98.3	12.69	85.2
(12) NORIT ROW 0.8 SUPRA	8	12.87	98.1	12.63	84.8
(13) NORIT ROW 0.8 SUPRA	15	12.94	97.8	12.66	85.0

実施例 3

水 100 ml 中に、活性炭 (NORIT ROW 0.8 SUPRA) 5 g と PMIDA 20.0 g (0.088 mol) とを加え、攪拌下 60～65℃にて、表 3 に示す 35% 過酸化水素水を添加し、同温度を保持しつつ、3 時間で滴下、1 時間熟成後、単離法 (B) により結晶を単離したところ、表 3 の結果を得た。

表 3

過酸化水素水 (対PMIDAモル)	総得量(g)	純度(%)	正味得量(g)	収率(%)
(1) 15.0g、0.154モル、(1.75倍)	10.19	95.0	9.68	65.0
(2) 17.1g、0.176モル、(2.0倍)	12.69	97.6	12.39	83.2
(3) 19.3g、0.198モル、(2.25倍)	12.79	97.9	12.52	84.1
(4) 21.4g、0.220モル、(2.5倍)	12.65	97.7	12.36	83.0
(5) 42.8g、0.441モル、(5.0倍)	12.65	98.0	12.40	83.3

実施例 4

表 4 に示す水中に、活性炭 (NORIT ROW 0.8 SUPRA) 5 g と PMIDA 20.0 g (0.088モル) とを加え、攪拌下 60～65℃にて 30% 過酸化水素水 20.0 g (0.176モル、2.0 倍モル/PMIDA) を同温度を保持しつつ、3 時間で滴下、1 時間熟成し、表 4 に示す単離法により結晶を単離したところ、表 4 の結果を得た。

表 4

	水(g)	単離法	総得量(g)	純度(%)	正味得量(g)	収率(%)
(1)	10	攪拌不能	—	—	—	—
(2)	20	(B)	12.26	97.9	12.00	80.6
(3)	40	(B)	12.69	97.6	12.39	83.2
(4)	100	(B)	12.55	98.5	12.36	83.0
(5)	200	(B)	12.53	98.4	12.33	82.8
(6)	300	(A)	12.57	98.4	12.37	83.1
(7)	400	(A)	12.53	98.5	12.34	82.9

実施例 5

水 100 ml 中に、活性炭 (NORIT ROW 0.8 SUPRA) 5 g と PMIDA 20.0 g (0.088 ml) とを加え、攪拌下で、表 5 に示す温度にて、30 % 過酸化水素水 20.0 g (0.176 ml、2.0 倍 ml/PMIDA) を同温度を保持しつつ、3 時間で滴下し、熟成時間は、反応温度 25 ~ 30 °C では 8 時間 30 分、それ以外の反応温度では 1 時間行った後、単離法 (B) により結晶を単離したところ、表 5 の結果を得た。

表 5

	温度 (°C)	総得量(g)	純度(%)	正味得量(g)	収率(%)
(1)	25 ~ 30	9.46	71.9	6.80	45.7
(2)	40 ~ 45	10.96	76.7	8.41	56.5
(3)	50 ~ 55	11.53	97.7	11.26	75.6
(4)	60 ~ 65	12.55	98.5	12.36	83.0
(5)	70 ~ 75	12.48	98.6	12.31	82.7
(6)	80 ~ 85	12.39	98.6	12.22	82.1
(7)	90 ~ 95	11.98	98.4	11.79	79.2
(8)	還流温度	6.71	98.0	6.58	44.2

実施例 6

表 6 に示す水中に、活性炭 (NORIT SA-1) 2 g 又は 8 g と PMIDA 20.0 g (0.088 ml) とを加え、攪拌下 60 ~ 65 °C にて 35 % 過酸化水素水 17.1 g (0.176 ml、2.0 倍 ml/PMIDA) 又は 19.7 g (0.203 ml、2.3 倍 ml/PMIDA) を同温度を保持しつつ、3 時間で滴下、1 時間熟成後、単離法 (B) により結晶を単離したところ、表 6 の結果を得た。

表 6

	水(g)	活性炭(g)	過酸化水素水	総得量(g)	純度(%)	正味得量(g)	収率(%)
(1)	40	2	17.1g(2.0 倍ℓ)	12.78	97.2	12.40	83.3
(2)	40	8	17.1g(2.0 倍ℓ)	12.89	96.8	12.48	83.8
(3)	40	2	19.7g(2.3 倍ℓ)	12.75	97.5	12.43	83.5
(4)	40	8	19.7g(2.3 倍ℓ)	12.77	98.0	12.51	84.0
(5)	200	2	17.1g(2.0 倍ℓ)	12.47	98.2	12.25	82.3
(6)	200	8	17.1g(2.0 倍ℓ)	12.60	97.7	12.31	82.7
(7)	200	2	19.7g(2.3 倍ℓ)	12.48	97.9	12.22	82.1
(8)	200	8	19.7g(2.3 倍ℓ)	12.62	98.2	12.39	83.2

実施例 7

表 7 に示す水中に、活性炭 (NORIT SA-1) 2 g 又は 8 g と PMIDA 20.0 g (0.088 ℓ) とを加え、攪拌下 80～85℃にて 35% 過酸化水素水 17.1 g (0.176 ℓ、2.0 倍ℓ/PMIDA) 又は 19.7 g (0.203 ℓ、2.3 倍ℓ/PMIDA) を同温度を保持しつつ、3 時間で滴下、1 時間熟成後、単離法 (B) により結晶を単離したところ、表 7 の結果を得た。

表 7

	水(g)	活性炭(g)	過酸化水素水	総得量(g)	純度(%)	正味得量(g)	収率(%)
(1)	40	2	17.1g(2.0倍 mL)	12.82	97.8	12.54	84.2
(2)	40	8	17.1g(2.0倍 mL)	12.76	97.4	12.43	83.5
(3)	40	2	19.7g(2.3倍 mL)	12.84	98.0	12.58	84.5
(4)	40	8	19.7g(2.3倍 mL)	12.85	98.1	12.61	84.7
(5)	200	2	17.1g(2.0倍 mL)	12.64	98.3	12.43	83.5
(6)	200	8	17.1g(2.0倍 mL)	12.66	98.4	12.46	83.7
(7)	200	2	19.7g(2.3倍 mL)	12.62	97.8	12.34	82.9
(8)	200	8	19.7g(2.3倍 mL)	12.74	98.2	12.51	84.0

実施例 8

(1) 実施例 6 の (1) の反応で使用し回収された活性炭のみを使用して同様の反応を 5 回行った。(2) 実施例 6 の (2) の反応で使用し回収された活性炭のみを使用して同様の反応を 10 回行った。(3) 実施例 7 の (7) の反応で使用し回収された活性炭のみを使用して同様の反応を 5 回行った。(4) 実施例 7 の (8) の反応で使用し回収された活性炭のみを使用して同様の反応を 10 回行った。それぞれの結果を表 8 に示す。

表 8

	水(g)	過酸化水素水	総得量(g)	純度(%)	正味得量(g)	収率(%)
(1)	40	17.1g(2.0倍 mL)	12.52	98.3	12.31	82.7
(2)	40	17.1g(2.0倍 mL)	12.67	98.1	12.43	83.5
(3)	200	19.7g(2.3倍 mL)	12.59	98.5	12.40	83.3
(4)	200	19.7g(2.3倍 mL)	12.64	98.3	12.43	83.5

表中、(1) 及び(3) は5回目の反応結果を、(2) 及び(4) は10回目の反応結果をそれぞれ示す。

比較例

比較例1

水100mlに、活性炭(NORIT SX-ULTRA) 5.0gとPMIDA 20.0g (0.088 ㍉) とを加え、攪拌下60～65℃にて、酸素ガスを46ml/minの流速で8時間導入した(11.2倍㍉/PMIDA)。次いで水酸化ナトリウムを加えPMG塩を形成し、PMG塩の水溶液とし、濾過して活性炭を濾別し、HPLCでPMGを定量したところ、3.66g (0.0216㍉) であった(転化率24.6%)。

比較例2

300ml 耐圧ガラス容器に水100ml、活性炭(NORIT SX-ULTRA) 1.5gとPMIDA 5.0g (0.022㍉) とを加え、攪拌下60～65℃にて、5kg/cm²の加圧下、空気を出口速度15ml/minの流速で7時間導入した。次いで活性炭を濾別し、濾液を12mlまで減圧濃縮し、析出した結晶3.06gを得た(純度87.6%、収率72.0%)。

比較例3

水100mlに5%パラジウム炭素(小島化学(株)製) 5gと、PMIDA 20.0g (0.088 ㍉) を加え、攪拌下60～65℃にて酸素ガスを51ml/minの流速で6時間導入した(9.3 倍㍉/PMIDA)。次いで水酸化ナトリウムを加えPMG塩を形成し、PMG塩の水溶液とし、濾過してパラジウム炭素を濾別し、HPLCでPMGを定量したところ、0.69g (0.004㍉) であった(転化率4.5%)。

比較例4

300ml 耐圧ガラス容器に水100ml、5%パラジウム炭素(小島化学(株)製) 5gと、PMIDA 20.0g (0.088㍉) を加え、攪拌下60～65℃にて、5kg/cm²の加圧下、空気を20ml/minの流速で、7時間導入した。次いで水酸化ナトリウムを加えPMG塩を形成し、PMG塩の水溶液とし、濾過してパラジウム炭素を濾別し、HPLCでPMGを定量したところ、2.92g (0.0173

ℓ)であった(転化率19.7%)。

比較例5

水22mℓに濃硫酸10.7gとPMIDA20.0g(0.088ℓ)とを加え、攪拌下90~95℃にて30%過酸化水素水23.9g(0.211ℓ)を同温度を保持しつつ、4時間で滴下、1時間熟成後、室温迄冷却した。その後、28%水酸化ナトリウム30.2gを加え、硫酸分を中和し、5℃迄冷却し、析出した結晶8.10gを得た(純度93.2%、収率50.7%)。

比較例6

水15mℓにモリブデン酸アンモニウム0.31gとPMIDA13.7g(0.060ℓ)とを加え、攪拌下60~65℃にて35%過酸化水素水6.0g(0.062倍ℓ)を同温度を保持しつつ、15分で滴下、50分熟成後、室温迄冷却した。次に水5gにピロ亜硫酸ナトリウム0.24gを溶解した水溶液を上記反応液に加えると、発泡と共に温度が65℃迄上昇した。次いで冷却すると、析出した結晶8.35gが得られた(純度68.3%、収率55.9%)。

比較例7

水100mℓ中に、PMIDA20.0g(0.088ℓ)とを加え、攪拌下60~65℃にて30%過酸化水素水20.0g(0.176ℓ)を同温度を保持しつつ、3時間で滴下、1時間熟成後、水酸化ナトリウムを加えPMG塩を形成し、PMG塩の水溶液とし、HPLCでPMGを定量したところ、2.7g(0.0160ℓ)であった(転化率18.2%)。

上記の比較例から次のことが言える。

比較例1から、大気圧において、活性炭を用いて酸素を長時間(8時間)導入しても、PMGは少量しか得られない。

比較例2から、加圧下(5kg/cm²)において、活性炭を用いて空気を長時間(7時間)導入すれば、PMGが収率よく得られる。

比較例3から、大気圧において、パラジウム炭素を用いて酸素を長時間(6時間)導入しても、PMGは極めて少量しか得られない。

比較例4から、加圧下(5kg/cm²)において、パラジウム炭素を用いて空気を長時間(7時間)導入しても、PMGは少量しか得られない。

比較例 5 から、大気圧において、過酸化水素及び濃硫酸を用い反応させても PMG の収量は低い。

比較例 6 から、大気圧において、過酸化水素、モリブデン及びピロ亜硫酸ナトリウムを用いて反応させると、発泡が激しく、温度が上昇して、反応制御が難しく PMG の収量も低い。

比較例 7 から、大気圧において、過酸化水素と反応させると、PMG は少量しか得られない。

本発明の方法は、先行技術に比較して、大気圧下で行うことが出来るので、耐圧設備が不要であり、酸を使用しないので反応装置の腐食の問題もなく、触媒として有毒な化合物を含むこともある金属化合物を使用しないので、処理の手間もかからず安全である。反応制御も容易で、使用した活性炭は再生処理をすることなく何度もリサイクル使用が可能である。純度及び収率もよく、工業的製法に適している。

請求の範囲

1. N-ホスホノメチルイミノジ酢酸を水、活性炭及び過酸化水素の存在下に処理することを特徴とするN-ホスホノメチルグリシンの製造方法。
2. 過酸化水素を、N-ホスホノメチルイミノジ酢酸1モルに対して、2～5モルの割合で使用する請求項1記載の方法。
3. 過酸化水素を、N-ホスホノメチルイミノジ酢酸1モルに対して、2.0～2.5モルの割合で使用する請求項1記載の方法。
4. 活性炭を、N-ホスホノメチルイミノジ酢酸1重量部に対して、0.1～0.75重量部の割合で使用する請求項1記載の方法。
5. 活性炭を、N-ホスホノメチルイミノジ酢酸1重量部に対して、0.1～0.4重量部の割合で使用する請求項1記載の方法。
6. 回収活性炭を使用する請求項1記載の方法。
7. 大気圧下において実施する請求項1記載の方法。
8. N-ホスホノメチルイミノジ酢酸、水及び活性炭を加熱攪拌下に過酸化水素を加えることを特徴とするN-ホスホノメチルグリシンの製造方法。
9. 過酸化水素を、N-ホスホノメチルイミノジ酢酸1モルに対して、2～5モルの割合で使用する請求項8記載の方法。
10. 過酸化水素を、N-ホスホノメチルイミノジ酢酸1モルに対して、2.0～2.5モルの割合で使用する請求項8記載の方法。
11. 活性炭を、N-ホスホノメチルイミノジ酢酸1重量部に対して、0.1～0.75重量部の割合で使用する請求項8記載の方法。
12. 活性炭を、N-ホスホノメチルイミノジ酢酸1重量部に対して、0.1～0.4重量部の割合で使用する請求項8記載の方法。
13. 回収活性炭を使用する請求項8記載の方法。
14. 大気圧下において実施する請求項8記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/00550

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C16 C07F9/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C16 C07F9/40, C07F9/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 59-7196, A (Geshuri Laboratories Ltd.), December 4, 1984 (04. 12. 84) & EP, 98034, A2 & US, 4486356, A & NO, 8301287, A & AU, 8313502, A	1 - 14
A	JP, 60-246328, A (Monsanto Co.), December 6, 1985 (06. 12. 85) & EP, 162035, A2 & AU, 4221285, A1 & US, 4624937, A & KR, 8701854, B1 & CA, 1244398, A1	1 - 14
A	JP, 58-219193, A (Geshuri Laboratories Ltd.), December 20, 1983 (20. 12. 83), Claim, lower left column, page 9 & EP, 88180, A1 & US, 4397676, A & AU, 1135183, A1 & NO, 8300500, A	1 - 14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

May 28, 1996 (28. 05. 96)

Date of mailing of the international search report

June 11, 1996 (11. 06. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. : C07F9/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. : C07F9/40, C07F9/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J.P. 59-7196, A (ゲシュリ・ラボラトリーズ・リミテッド), 4. 12月. 1984 (04. 12. 84) & EP. 98034, A2 & US. 4486356, A & NO. 8301287, A & AU. 8313502, A	1-14
A	J.P. 60-246328, A (モンサント コンパニー), 6. 12月. 1985 (06. 12. 85) & EP. 162035, A2 & AU. 4221285, A1 & US. 4624937, A & KR. 8701854, B1 & CA. 1244398, A1	1-14
A	J.P. 58-219193, A (ゲシュリ・ラボラトリーズ・リミテッド), 20. 12月. 1983 (20. 12. 83), 特許請求の範囲, 第9頁左下欄, & EP. 88180, A1 & US. 4397676, A	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 05. 96

国際調査報告の発送日

11.06.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4H

9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1992年7月)

THIS PAGE BLANK (USPTO)